

(19)日本国特許庁 (J P) .

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2000-66382  
(P2000-66382A)

(43)公開日 平成12年3月3日(2000.3.3)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード(参考)
G 0 3 F 7/004	5 0 1	G 0 3 F 7/004	5 0 1 2 H 0 2 5
7/039	6 0 1	7/039	6 0 1
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 21 頁)

(21)出願番号 特願平10-236167

(22)出願日 平成10年8月21日(1998.8.21)

(71)出願人 000004178  
ジェイエスアール株式会社  
東京都中央区築地2丁目11番24号  
(72)発明者 千葉 隆  
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内  
(72)発明者 小林 英一  
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内  
(74)代理人 100100985  
弁理士 福沢 俊明

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物

(57)【要約】

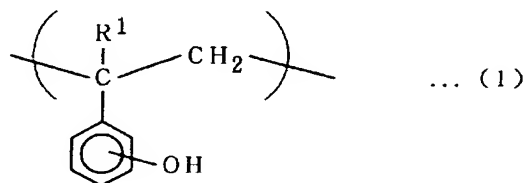
【課題】 特に遠紫外線、X線あるいは電子線に有効に感応し、基板依存性が小さく、特にT i N、S i NやS i O Nのような塩基性基板でも裾引きが殆どない、矩形のパターンを形成でき、しかも感度、解像度等にも優れた感放射線性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (イ) p-ヒドロキシスチレン／(メタ)アクリル酸t-ブチル共重合体等で代表される、酸解離性基を有する共重合体、(ロ)感放射線性酸発生剤、および(ハ)水酸基を有する塩基性化合物を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

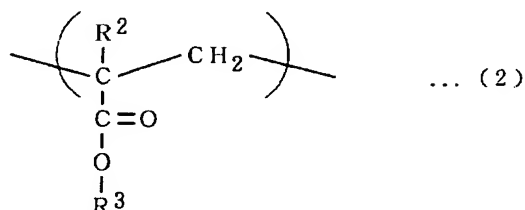
【請求項 1】 (イ) (I) 下記一般式 (1) で表される繰返し単位および下記一般式 (2) で表される繰返し単位を含有する共重合体、(ロ) 感放射線性酸発生剤、および(ハ) 水酸基を有する塩基性化合物を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

## 【化 1】



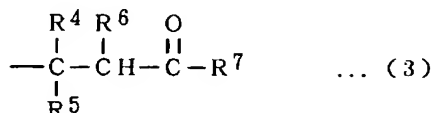
【一般式 (1) において、 $R^1$  は水素原子またはメチル基を示す。】

## 【化 2】



【一般式 (2) において、 $R^2$  は水素原子またはメチル基を示し、 $R^3$  は  $t$ -ブチル基または下記一般式 (3)

## 【化 3】



【一般式 (3) において、 $R^4$  および  $R^5$  は、相互に独立に水素原子、炭素数 1～6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または 5～8 員環の環状アルキル基を示すか、または相互に結合して一般式 (3) 中の炭素原子と共に 5～8 員環の炭素環構造を形成しており、 $R^6$  および  $R^7$  は、相互に独立に水素原子、炭素数 1～6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または 5～8 員環の環状アルキル基を示すか、または相互に結合して一般式

(3) 中の 2 個の炭素原子と共に 5～8 員環の炭素環構造を形成している。】で表される基を示す。】

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、感放射線性樹脂組成物に関わり、さらに詳しくは、特に紫外線、遠紫外線、X線あるいは荷電粒子線の如き放射線を用いる超微細加工に好適なレジストとして有用な感放射線性樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、集積回路のより高い集積度を得るために、近年では、サブハーフミクロンオーダー以下の

微細加工を再現性よく行なうことができるリソグラフィ技術の開発が進められている。従来のリソグラフィプロセスに使用されている代表的なレジストとしては、ノボラック樹脂等のアルカリ可溶性樹脂とキノンジアド系感光剤とを用いるポジ型レジストが挙げられ、また他にネガ型レジストも知られているが、このようなレジストは、性能的に限界に達しつつあり、サブハーフミクロンオーダー以下の微細加工に使用するには、大きな困難を伴う。例えば、前記ポジ型レジストにおいては、従来から主に使用されている水銀灯の g 線 (波長 436 nm)、i 線 (波長 365 nm) 等の紫外線を使用するリソグラフィプロセスでは、0.35  $\mu$ m 以下の微細パターンになると、十分な理論焦点深度が達成できないという問題がある。そこで、0.35  $\mu$ m 以下の微細パターンの形成に際して、より幅広い焦点深度を達成できる遠紫外線、X線あるいは電子線を使用するリソグラフィプロセスの検討が精力的に進められている。しかしながら、従来のレジストは、遠紫外線、X線あるいは電子線に対して、パターン形状、感度、コントラスト、現像性等の面で種々の問題がある。即ち、遠紫外線の場合には、レジストの光吸収が大き過ぎるため、パターン形状が、ネガ型レジストではパターンの上部より下部が細い、いわゆる逆テーパー状となりやすく、またポジ型レジストでもパターンの上部より下部が太いテーパー状になり、いずれの場合も矩形のパターンが得られ難いと同時に、感度、コントラスト等も十分とはいえない。また、X線や電子線といったよりエネルギーの高い放射線の場合には、一般に遠紫外線の場合よりも感度の低下がさらに大きくなり、特にポジ型レジストでは、放射線の照射により、本来現像液に対する溶解性が上昇すべきところが、逆に溶解性が低下してしまうという現象が生じる場合がある。一方、次世代レジストとして近年注目されているものに、感放射線性酸発生剤 (即ち、放射線の照射により酸を発生する化合物) を含有する化学増幅型レジストがあり、このレジストは、発生した酸の触媒作用により、各種放射線に対する感度が高いという利点を有している。そして、このような化学増幅型レジストとして比較的良好なレジスト性能を示すものに、例えば、 $t$ -ブチルエステル基や  $t$ -ブトキシカルボニル基を有する樹脂を用いたもの (例えば、特公平 2-27660 号公報参照)、シリル基を有する樹脂を用いたもの (例えば、特公平 3-44290 号公報参照)、アクリル酸成分を含有する樹脂を用いたもの (例えば、特開平 4-39665 号公報参照) 等が知られているが、これらの化学増幅型レジストには、それぞれ固有の問題があり、実用化には種々困難を伴うことが指摘されている。即ち、 $t$ -ブトキシカルボニル基を有する樹脂を用いた系では、発生した酸の触媒作用による化学反応に伴って、イソブテンガスや炭酸ガスといった気体成分を放出するため、放射線の照射部において体積収縮を生じ、その結

10

20

30

40

50

3

果パターン形状が歪みやすく、高精度のパターン形成が困難であり、またシリル基を有する樹脂を用いた系は、良好なパターン形成能を有しているが、シリル基をもたない他のレジストに比べて、基板からの剥離性に劣るという難点があり、さらにアクリル酸成分を含有する樹脂を用いた系では、レジストとシリコン基板との接着性が不十分であり、また芳香族系樹脂を用いたレジストに比べて、ドライエッチング耐性も低いという問題がある。これらの問題を解決する技術として、近年、アクリル酸エステル構造とフェノール骨格の両者を有する樹脂を用いたレジストが注目を集めている（例えば、特開平4-251259号公報、同5-181279号公報、同5-113667号公報参照）。しかしながら、このようなレジストは、アクリル酸系の繰返し単位のみを有する樹脂と比較してドライエッチング耐性が改善される利点があるものの、基板依存性が大きく、特にTiN、SiNやSiONといった塩基性基板では、実際にレジストパターンを形成すると裾引き形状となり、望ましいとされる矩形のパターンが形成されないという欠点があった。

【0003】

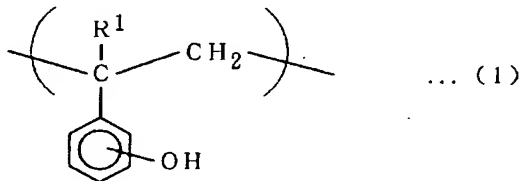
【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、基板依存性が小さく、特にTiN、SiNやSiONのような塩基性基板でも裾引きが殆どない、矩形のパターンを形成しうる感放射線性樹脂組成物を提供することにある。本発明の他の課題は、特に遠紫外線、X線あるいは電子線に有効に感応し、感度、解像度等に優れた感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本願発明によると、前記課題は、(イ) (I) 下記一般式(1)で表される繰返し単位および下記一般式(2)で表される繰返し単位を含有する共重合体、(ロ)感放射線性酸発生剤、および(ハ)水酸基を有する塩基性化合物を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物、によって達成される。

【0005】

【化4】

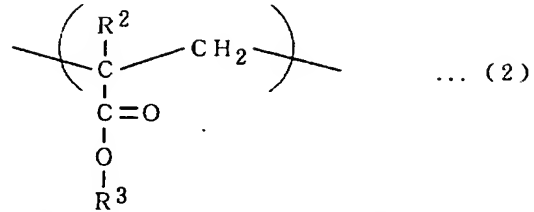


【一般式(1)において、R<sup>1</sup>は水素原子またはメチル基を示す。】

【0006】

【化5】

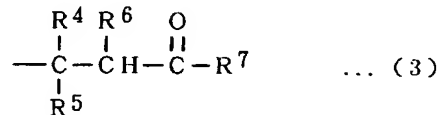
4



【一般式(2)において、R<sup>2</sup>は水素原子またはメチル基を示し、R<sup>3</sup>はt-ブチル基または下記一般式(3)

【0007】

10 【化6】



【一般式(3)において、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>は、相互に独立に水素原子、炭素数1~6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または5~8員環の環状アルキル基を示すか、または相互に結合して一般式(3)中の炭素原子と共に5~8員環の炭素環構造を形成しており、R<sup>6</sup>およびR<sup>7</sup>は、相互に独立に水素原子、炭素数1~6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または5~8員環の環状アルキル基を示すか、または相互に結合して一般式

(3)中の2個の炭素原子と共に5~8員環の炭素環構造を形成している。】で表される基を示す。】

【0008】以下、本発明を詳細に説明する。

#### (イ) 成分

本発明における(イ)成分は、前記一般式(1)で表される繰返し単位(以下、「繰返し単位(1)」とい

う。)および前記一般式(2)で表される繰返し単位

30 (以下、「繰返し単位(2)」という。)を含有する共重合体(以下、「共重合体(イ)」という。)からなる。

共重合体(イ)は、一般式(1)中のR<sup>1</sup>が水素原子である繰返し単位(1)とメチル基である繰返し単位

(1)とを同時に含有することができる。R<sup>1</sup>が水素原子である繰返し単位(1)は、具体的には、o-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレンまたはp-ヒドロキシスチレンの重合性不飽和結合が開裂した繰返し単位の1種以上からなり、またR<sup>1</sup>がメチル基である繰返し単位(1)は、具体的には、o-ヒドロキシーα-メ

40 チルスチレン、m-ヒドロキシーα-メチルスチレンまたはp-ヒドロキシーα-メチルスチレンの重合性不飽和結合が開裂した繰返し単位の1種以上からなる。共重合体(イ)における繰返し単位(1)の含有割合は、全繰返し単位に対して、好ましくは10~90重量%、さらに好ましくは30~90重量%である。この場合、繰返し単位(1)の含有割合が10重量%未満であると、

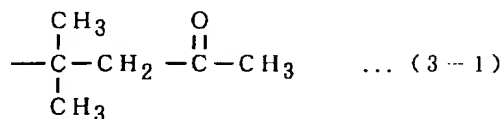
基板との接着性が低下し、レジストパターンの剥がれを生じるおそれがあり、一方90重量%を越えると、放射線の照射部と未照射部とのアルカリ現像液に対する溶解

50 速度の差が小さくなり、解像度が低下する傾向がある。

【0009】また、共重合体(イ)は、一般式(2)中の $R^2$ が水素原子である繰返し単位(2)とメチル基である繰返し単位(2)とを同時に含有することができ、あるいは一般式(2)中の $R^3$ が $t$ -ブチル基である繰返し単位(2)と一般式(3)で表される基である繰返し単位(2)とを同時に含有することができる。一般式(3)において、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ および $R^7$ としては、水素原子、炭素数1~3の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基が好ましい。また、 $R^4$ と $R^5$ が相互に結合した5~8員環の炭素環構造あるいは $R^6$ と $R^7$ が相互に結合した5~8員環の炭素環構造としては、シクロペンタン環構造、シクロヘキサン環構造等の5~6員環の炭素環構造が好ましい。一般式(3)で表される基の好ましい具体例としては、下記式(3-1)~(3-5)で表される基を挙げることができる。

【0010】

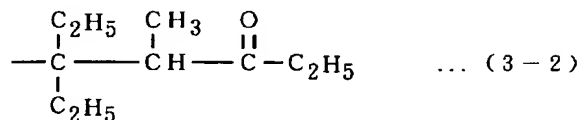
【化7】



(1, 1-ジメチル-3-オキソブチル基)

【0011】

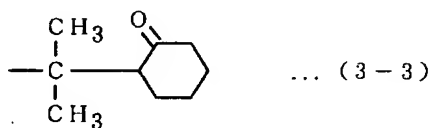
【化8】



(1, 1-ジエチル-2-メチル-3-オキソペンチル基)

【0012】

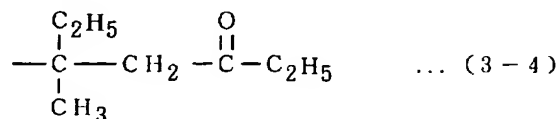
【化9】



(1-(2'-オキソシクロヘキシル)-1-メチルエチル基)

【0013】

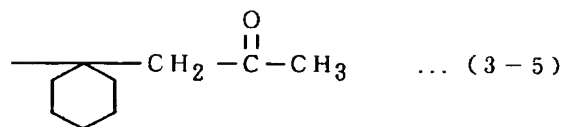
【化10】



(1-メチル-1-エチル-3-オキソペンチル基)

【0014】

【化11】



(1-(2-オキソプロピル)シクロヘキシル基)

【0015】共重合体(イ)における繰返し単位(2)の含有割合は、全て繰返し単位に対して、好ましくは1~70重量%、さらに好ましくは5~50重量%である。この場合、繰返し単位(2)の含有割合が1重量%未満であると、放射線照射部のアルカリ現像液に対する溶解速度が低くなり、パターンが形成され難くなるおそれがあり、一方70重量%を越えると、共重合体中のベンゼン環の量が少なくなり、ドライエッチング耐性が低下する傾向がある。

【0016】共重合体(イ)は、場合により、繰返し単位(1)および繰返し単位(2)以外に、ビニル芳香族化合物、単官能(メタ)アクリル酸エステル、多官能

(メタ)アクリル酸エステル等を含む群から選ばれる単量体の重合性不飽和結合が開裂した他の繰返し単位を1種以上含有することができる。前記ビニル芳香族化合物の具体例としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $o$ -メチルスチレン、 $m$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、 $p$ -クロロスチレン等を挙げることができる。

また、前記単官能(メタ)アクリル酸エステルの具体例としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸 $n$ -プロピル、(メタ)アクリル酸 $i$ -プロピル、(メタ)アクリル酸 $n$ -ブチル、(メタ)アクリル酸 $i$ -ブチル、(メタ)アクリル酸 $sec$ -ブチル、(メタ)アクリル酸シクロペンチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸テトラシクロデカニル等を挙げることができる。また、前記多官能(メタ)アクリル酸エステルの具体例としては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、2, 6-ジメチル-4-オキソ-2, 6-ヘプタンジオールジ(メタ)アクリレート、2-エチル-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオールトリ(メタ)アクリレート等を挙げることができる。共重合体(イ)における他の繰返し単位の含有割合は、全繰返し単位に対して、好ましくは60重量%以下、さらに好ましくは30重量%以下である。

【0017】共重合体(イ)は、例えば、該共重合体中の各繰返し単位に対応する単量体混合物をラジカル重合、熱重合等により重合することにより製造することが

できる。共重合体 (イ) のゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) によるポリスチレン換算重量平均分子量 (以下、「 $M_w$ 」という。) は、感度、耐熱性、現像性および解像性を確保する観点から、好ましくは 1,500~500,000、さらに好ましくは 3,000~300,000 である。また、共重合体 (イ) の  $M_w$  とゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) によるポリスチレン換算数平均分子量 (以下、「 $M_n$ 」という。) との比 (以下、「 $M_w/M_n$ 」という。) は、感度、耐熱性、現像性および解像性を確保する観点から、好ましくは 1~10、さらに好ましくは 1.0~5.0 である。共重合体 (イ) は、繰返し単位 (1)、繰返し単位 (2) あるいは他の繰返し単位の含有割合が異なる共重合体の混合物や、 $M_w$  および/または  $M_w/M_n$  の異なる共重合体の混合物として使用することができる。共重合体 (イ) をこれらの混合物として使用する場合でも、該混合物を構成している各繰返し単位の平均含有割合、平均  $M_w$  および平均  $M_w/M_n$  が前記範囲内にあるのが望ましい。

【0018】本発明においては、共重合体 (イ) と共に、酸解離性を有する他の樹脂 (以下、「他の酸解離性基含有樹脂」という。) を併用することができる。他の酸解離性基含有樹脂としては、例えば、(I) ポリヒドロキシ ( $\alpha$ -メチル) スチレン中のフェノール性水酸基の 10~60 モル%が 1-エトキシエトキシ基および/または 1-エトキシプロポキシ基で置換された構造を有する樹脂 (以下、「樹脂 (I)」という。)、(II) ポリヒドロキシ ( $\alpha$ -メチル) スチレン中のフェノール性水酸基の 10~60 モル%が  $t$ -ブトキシカルボニルオキシ基で置換された構造を有する (以下、「樹脂 (II)」という。) 等を挙げることができる。

【0019】樹脂 (I) は、ヒドロキシスチレン中のフェノール性水酸基の水素原子を 1-エトキシエトキシ基および/または 1-エトキシプロポキシ基で置換した繰返し単位とヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチレン中のフェノール性水酸基の水素原子を 1-エトキシエトキシ基および/または 1-エトキシプロポキシ基で置換した繰返し単位とを同時に含有することができる。樹脂 (I) の製造に使用されるヒドロキシ ( $\alpha$ -メチル) スチレンは、具体的には、 $o$ -ヒドロキシスチレン、 $m$ -ヒドロキシスチレン、 $p$ -ヒドロキシスチレン、 $o$ -ヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチレン、 $m$ -ヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチレンまたは  $p$ -ヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチレンの 1 種以上からなる。樹脂 (I) は、例えば、ポリヒドロキシ ( $\alpha$ -メチル) スチレン中のフェノール性水酸基の水素原子を 1-エトキシエトキシ基および/または 1-エトキシプロポキシ基で置換する方法、フェノール性水酸基の水素原子を 1-エトキシエトキシ基および/または 1-エトキシプロポキシ基で置換した ( $\alpha$ -メチル) スチレンをラジカル重合、熱重合等により重合する方法等に

より製造することができる。

【0020】樹脂 (I) における 1-エトキシエトキシ基および/または 1-エトキシプロポキシ基の置換率は、好ましくは 20~50 モル%である。樹脂 (I) の  $M_w$  は、感度、耐熱性、現像性および解像性を確保する観点から、好ましくは 1,500~500,000、さらに好ましくは 3,000~300,000 である。また、樹脂 (I) の  $M_w/M_n$  は、感度、耐熱性、現像性および解像性を確保する観点から、好ましくは 1~10、さらに好ましくは 1.0~5.0 である。樹脂

(I) は、1-エトキシエトキシ基および/または 1-エトキシプロポキシ基の置換率が異なる樹脂の混合物や、 $M_w$  および/または  $M_w/M_n$  の異なる樹脂の混合物として使用することができる。樹脂 (I) をこれらの混合物として使用する場合でも、該混合物の 1-エトキシエトキシ基および/または 1-エトキシプロポキシ基の平均置換率、平均  $M_w$  および平均  $M_w/M_n$  が前記範囲内にあるのが望ましい。

【0021】また、樹脂 (II) は、ヒドロキシスチレン中のフェノール性水酸基の水素原子を  $t$ -ブトキシカルボニルオキシ基で置換した繰返し単位とヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチレン中のフェノール性水酸基の水素原子を  $t$ -ブトキシカルボニルオキシ基で置換した繰返し単位とを同時に含有することができる。樹脂 (II) の製造に使用されるヒドロキシ ( $\alpha$ -メチル) スチレンは、具体的には、 $o$ -ヒドロキシスチレン、 $m$ -ヒドロキシスチレン、 $p$ -ヒドロキシスチレン、 $o$ -ヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチレン、 $m$ -ヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチレンまたは  $p$ -ヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチレンの 1 種以上からなる。樹脂 (II) は、例えば、ポリヒドロキシ ( $\alpha$ -メチル) スチレン中のフェノール性水酸基の水素原子を  $t$ -ブトキシカルボニルオキシ基で置換する方法、フェノール性水酸基の水素原子を  $t$ -ブトキシカルボニルオキシ基で置換した ( $\alpha$ -メチル) スチレンをラジカル重合、熱重合等により重合する方法等により製造することができる。

【0022】樹脂 (II) における  $t$ -ブトキシカルボニルオキシ基の置換率は、好ましくは 10~40 モル%である。樹脂 (II) の  $M_w$  は、感度、耐熱性、現像性および解像性を確保する観点から、好ましくは 1,500~500,000、さらに好ましくは 3,000~300,000 である。また、樹脂 (II) の  $M_w/M_n$  は、感度、耐熱性、現像性および解像性を確保する観点から、好ましくは 1~10、さらに好ましくは 1.0~5.0 である。樹脂 (II) は、 $t$ -ブトキシカルボニルオキシ基の置換率が異なる樹脂の混合物や、 $M_w$  および/または  $M_w/M_n$  の異なる樹脂の混合物として使用することができる。樹脂 (II) をこれらの混合物として使用する場合でも、該混合物の  $t$ -ブトキシカルボニルオキシ基の平均置換率、平均  $M_w$  および平均  $M_w/M_n$  が

前記範囲内にあるのが望ましい。本発明における他の酸解離性基含有樹脂の使用量は、共重合体（イ）100重量部に対して、通常、50重量部以下、好ましくは30重量部以下である。

### 【0023】(ロ) 成分

本発明における（ロ）成分は、放射線の照射（以下、「露光」という。）により酸を発生する感放射線性酸発生剤（以下、「酸発生剤（ロ）」という。）からなる。酸発生剤（ロ）としては、**■オニウム塩化合物、■スルホン化合物、■スルホン酸エステル化合物、■スルホンイミド化合物、■ジアゾメタン化合物等**を挙げることができる。以下に、これらの化合物の例を示す。

**■オニウム塩：**オニウム塩としては、例えば、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ピリジニウム塩等を挙げることができる。オニウム塩化合物の具体例としては、ビス

（4-*t*-ブチルフェニル）ヨードニウムパーフルオロブタンスルホネート、ビス（4-*t*-ブチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス

（4-*t*-ブチルフェニル）ヨードニウム-2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス（4-*t*-ブチルフェニル）ヨードニウムピレンスルホネート、ビス

（4-*t*-ブチルフェニル）ヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、ビス（4-*t*-ブチルフェニル）ヨードニウム-*p*-トルエンスルホネート、ビス（4-*t*-ブチルフェニル）ヨードニウムベンゼンスルホネート、ビス

（4-*t*-ブチルフェニル）ヨードニウム-10-カンファースルホネート、ビス（4-*t*-ブチルフェニル）ヨードニウムオクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、

ジフェニルヨードニウム-2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウムピレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム-*p*-トルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウムベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム-10-カンファースルホネート、ジフェニルヨードニウムオクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタ

ンスルホネート、トリフェニルスルホニウム-2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムピレンスルホネート、トリフェニルスルホニウムドデシルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム-*p*-トルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウムベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム-10-カンファースルホネート、トリフェニルスルホニウムオクタンスルホネート、4-*t*-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムパーフルオロブタンスルホネート、4-*t*-ブチルフェニル・ジフェニルスル

ホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-*t*-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウム-2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-*t*-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムピレンスルホネート、4-*t*-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムドデシルベンゼンスルホネート、4-*t*-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウム-*p*-トルエンスルホネート、4-*t*-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムベンゼンスルホネート等を挙げることができる。

**■スルホン酸エステル化合物：**スルホン酸エステル化合物としては、例えば、アルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等を挙げることができる。スルホン酸エステル化合物の具体例としては、 $\alpha$ -メチロールベンゾインパーフルオロブタンスルホネート、 $\alpha$ -メチロールベンゾイントリフルオロメタンスルホネート、 $\alpha$ -メチロールベンゾイン-2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、フェナシルフェニルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス（フェニルスルホン）メタン、4-トリスフェナシルスルホン等を挙げることができる。

**■スルホンイミド化合物：**スルホンイミド化合物としては、例えば、下記式（4）

ホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-*t*-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウム-2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-*t*-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムピレンスルホネート、4-*t*-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムドデシルベンゼンスルホネート、4-*t*-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウム-*p*-トルエンスルホネート、4-*t*-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムベンゼンスルホネート、4-*t*-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウム-10-カンファースルホネート、4-*t*-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムオクタンスルホネート等を挙げることができる。

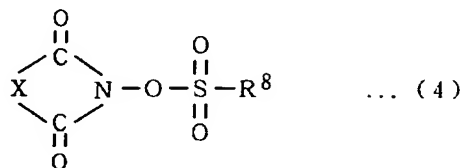
**【0024】■スルホン化合物：**スルホン化合物としては、例えば、 $\beta$ -ケトスルホン、 $\beta$ -スルホニルスルホン、これらの $\alpha$ -ジアゾ化合物等を挙げることができる。スルホン化合物の具体例としては、フェナシルフェニルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス（フェニルスルホン）メタン、4-トリスフェナシルスルホン等を挙げることができる。

**■スルホン酸エステル化合物：**スルホン酸エステル化合物としては、例えば、アルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等を挙げることができる。スルホン酸エステル化合物の具体例としては、 $\alpha$ -メチロールベンゾインパーフルオロブタンスルホネート、 $\alpha$ -メチロールベンゾイントリフルオロメタンスルホネート、 $\alpha$ -メチロールベンゾイン-2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、フェナシルフェニルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス（フェニルスルホン）メタン、4-トリスフェナシルスルホン等を挙げることができる。

**■スルホンイミド化合物：**スルホンイミド化合物としては、例えば、下記式（4）

**【0025】**

**【化12】**



〔式（4）において、Xはアルキレン基、アリーレン基、アルコキシレン基等の2価の基を示し、R<sup>8</sup>はアルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アリール基等の1価の基を示す。〕で表される化合物を挙げることができる。

**【0026】スルホンイミド化合物の具体例としては、N-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）スクシンイミド、N-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）フタルイミド、N-（トリフルオロメチルスルホニルオ**

10

20

30

40

50

11

キシ) ジフェニルマレイミド、N- (トリフルオロメチルスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (トリフルオロメチルスルホニルオキシ) -7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (トリフルオロメチルスルホニルオキシ) ナフチルイミド、N- (カンファースルホニルオキシ) スクシンイミド、N- (カンファースルホニルオキシ) フタルイミド、N- (カンファースルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N- (カンファースルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (カンファースルホニルオキシ) -7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (カンファースルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (カンファースルホニルオキシ) ナフチルイミド、N- (4-メチルフェニルスルホニルオキシ) スクシンイミド、N- (4-メチルフェニルスルホニルオキシ) フタルイミド、N- (4-メチルフェニルスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N- (4-メチルフェニルスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (4-メチルフェニルスルホニルオキシ) -7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (4-メチルフェニルスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (カンファニルスルホニルオキシ) ナフチルイミド、N- (2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ) スクシンイミド、N- (2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ) フタルイミド、N- (2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N- (2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ) -7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ) ナフチルイミド、N- (4-フルオロフェニルスルホニルオキシ) スクシンイミド、N- (4-フルオロフェニルスルホニルオキシ) フタルイミド、N- (4-フルオロフェニルスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N- (4-フルオロフェニルスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 1. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボ

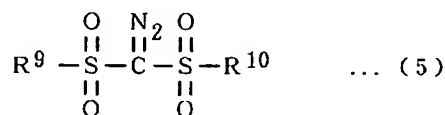
12

キシイミド、N- (4-フルオロフェニルスルホニルオキシ) -7-オキサビシクロ [2. 1. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (4-フルオロフェニルスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 1. 1] ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (4-フルオロフェニルスルホニルオキシ) ナフチルイミド等を挙げることができる。

■ジアゾメタン化合物：ジアゾメタン化合物としては、例えば、下記式 (5)

【0027】

【化13】



【式 (5) において、 $\text{R}^9$  および  $\text{R}^{10}$  は、相互に独立にアルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アリール基等の1価の基を示す。】で表される化合物を挙げることができる。

【0028】ジアゾメタン化合物の具体例としては、ビス (トリフルオロメチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (フェニルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (p-トルエンスルホニル) ジアゾメタン、メチルスルホニル-p-トルエンスルホニルジアゾメタン、ビス (1, 1-ジメチルエチルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル・(1', 1'-ジメチルエチルスルホニル) ジアゾメタン等を挙げることができる。これらの酸発生剤 (ロ) は、単独でもしくは2種類以上混合して使用される。

【0029】酸発生剤 (ロ) としては、オニウム塩が好ましく、特に、ビス (4-t-ブチルフェニル) ヨードニウムパーフルオロブタンスルホネート、ビス (4-t-ブチルフェニル) ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス (4-t-ブチルフェニル) ヨードニウム-p-トルエンスルホネート、ビス (4-t-ブチルフェニル) ヨードニウム-10-カンファースルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム-p-トルエンスルホネートまたはトリフェニルスルホニウム-10-カンファースルホネートの少なくとも1種を用いるのが好ましい。本発明における酸発生剤 (ロ) の使用量は、共重合体 (イ) 100重量部当たり、好ましくは0.1~20重量部、特に好ましくは0.5~10重量部である。この場合、酸発生剤 (ロ) の使用量が0.1重量部未満であると、感度が低下する傾向があり、一方20重量部を越えると、レジストの塗布性が低下する傾向がある。

【0030】(ハ) 成分

本発明における (ハ) 成分は、水酸基を有する塩基性化合物 (以下、「塩基性化合物 (ハ)」という。) からなる。感放射線性酸発生剤を含有する化学増幅型感放射線性樹脂組成物においては、酸拡散制御剤として塩基性物質を添加することにより、パターン形状、パターン上層部における底の発生防止や、マスク寸法に対する寸法忠実度をより改良できることは既に知られている。本発明者らは、前記共重合体 (イ) を樹脂成分とする化学増幅型感放射線性樹脂組成物において、特に基板依存性について鋭意検討した結果、酸拡散制御剤として、塩基性化合物 (ハ) を使用することにより、感放射線性樹脂組成物の諸性能が著しく改善されることを見出し、本発明を成すに至った。

【0031】本発明における塩基性化合物 (ハ) としては、例えば、窒素原子を 1 個有するアミノ化合物中の炭素原子に結合した水素原子を水酸基で置換した化合物

(以下、「塩基性化合物 (ハ-1)」という。但し、下記塩基性化合物 (ハ-4) を除く。)、窒素原子を 2 個有するアミノ化合物中の炭素原子に結合した水素原子を水酸基で置換した化合物 (以下、「塩基性化合物 (ハ-2)」という。)、窒素原子を 3 個有するアミノ化合物中の炭素原子に結合した水素原子を水酸基で置換した化合物 (以下、「塩基性化合物 (ハ-3)」という。)、含窒素芳香族複素環化合物中の炭素原子に結合した水素原子を水酸基で置換した化合物 (以下、「塩基性化合物 (ハ-4)」という。) 等を挙げることができる。

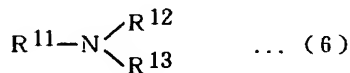
【0032】以下に、塩基性化合物 (ハ-1) ~ (ハ-4) について具体的に説明する。

塩基性化合物 (ハ-1)

塩基性化合物 (ハ-1) としては、例えば、下記一般式 (6) で表される化合物等を挙げることができる。

【0033】

【化 14】



〔一般式 (6) において、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$  および  $R^{13}$  は、相互に独立に炭素数 1 ~ 12 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、炭素数 6 ~ 12 のアリール基または炭素数 7 ~ 12 のアラルキル基を示すか、または  $R^{11} \sim R^{13}$  のうちの何れか 2 つが相互に結合して、一般式 (6) 中の窒素原子と共に 5 ~ 8 員環の複素環構造を形成して、 $R^{11} \sim R^{13}$  の残りが炭素数 1 ~ 12 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、炭素数 6 ~ 12 のアリール基または炭素数 7 ~ 12 のアラルキル基を示すか、または  $R^{11}$ 、 $R^{12}$  および  $R^{13}$  が相互に結合して一般式

(6) 中の窒素原子と共に炭素数 6 ~ 12 のビシクロ環構造を形成しており、かつ前記アルキル基、アリール基、アラルキル基、複素環構造およびビシクロ環構造の少なくとも 1 つが炭素原子に結合した水酸基を 1 個以上

有する。但し、前記アルキル基、アリール基、アラルキル基、複素環構造およびビシクロ環構造は、それらの任意の炭素-炭素結合間に酸素原子、硫黄原子あるいはカルボニル基を有することができ、またそれらの任意の炭素原子に結合した水素原子がアルコキシ基、フェノキシ基等の水酸基以外の 1 種以上の置換基で置換されていてもよい。]

【0034】塩基性化合物 (ハ-1) の具体例として

は、2-ジ- $n$ -プロピルアミノ-1-エタノール、2-ジフェニルアミノ-1-エタノール、2-ジベンジルアミノ-1-エタノール、3-ジ- $n$ -プロピルアミノ-1-プロパノール、3-ジ- $i$ -プロピルアミノ-1-プロパノール、3-ジフェニルアミノ-1-プロパノール、3-ジベンジルアミノ-1-プロパノール、2-ジ- $n$ -プロピルアミノ-1-プロパノール、2-ジ- $i$ -プロピルアミノ-1-プロパノール、2-ジフェニルアミノ-1-プロパノール、2-ジベンジルアミノ-1-プロパノール、1-ジ- $n$ -プロピルアミノ-2-プロパノール、1-ジ- $i$ -プロピルアミノ-2-プロパノール、1-ジフェニルアミノ-2-プロパノール、1-ジベンジルアミノ-2-プロパノール、ジメチル・4-ヒドロキシフェニルアミン、ジエチル・4-ヒドロキシフェニルアミン、ジメチル・4-ヒドロキシベンジルアミン、ジエチル・4-ヒドロキシベンジルアミン、

【0035】 $N$ -(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン、 $N$ -(2-ヒドロキシプロピル)ピロリジン、 $N$ -(2-ヒドロキシフェニル)ピロリジン、 $N$ -(4-ヒドロキシフェニル)ピロリジン、 $N$ -(2-ヒドロキシベンジル)ピロリジン、 $N$ -(4-ヒドロキシベンジル)ピロリジン、 $N$ -メチル-2-ピロリジノール、 $N$ -エチル-2-ピロリジノール、 $N$ -メチル-3-ピロリジノール、 $N$ -エチル-3-ピロリジノール、 $N$ -フェニル-3-ピロリジノール、 $N$ -ベンジル-3-ピロリジノール、 $N$ -メチル-2-ヒドロキシメチルピロリジン、 $N$ -エチル-2-ヒドロキシメチルピロリジン、 $N$ -メチル-3-ヒドロキシメチルピロリジン、 $N$ -エチル-3-ヒドロキシメチルピロリジン、 $N$ -フェニル-3-ヒドロキシメチルピロリジン、 $N$ -ベンジル-3-ヒドロキシメチルピロリジン、 $N$ -メチル-2-(2'-ヒドロキシエチル)ピロリジン、 $N$ -エチル-2-(2'-ヒドロキシエチル)ピロリジン、 $N$ -メチル-3-(2'-ヒドロキシエチル)ピロリジン、 $N$ -エチル-3-(2'-ヒドロキシエチル)ピロリジン、 $N$ -フェニル-3-(2'-ヒドロキシエチル)ピロリジン、 $N$ -ベンジル-3-(2'-ヒドロキシエチル)ピロリジン、 $N$ -メチル-2-(2'-ヒドロキシプロピル)ピロリジン、 $N$ -エチル-2-(2'-ヒドロキシプロピル)ピロリジン、 $N$ -メチル-3-(2'-ヒドロキシプロピル)ピロリジン、 $N$ -エチル-3-(2'-ヒドロキシプロピル)ピロリジン、 $N$ -フェニ



ルー 3- (2'-ヒドロキシプロピル) ピロリジン、N-ベンジル-3- (2'-ヒドロキシプロピル) ピロリジン、

【0036】 N- (2-ヒドロキシエチル) ピペリジン、N- (2-ヒドロキシプロピル) ピペリジン、N- (2-ヒドロキシフェニル) ピペリジン、N- (2-ヒドロキシ-4-メチルフェニル) ピペリジン、N- (4-ヒドロキシフェニル) ピペリジン、N- (2-ヒドロキシベンジル) ピペリジン、N- (2-ヒドロキシ-4-メチルベンジル) ピペリジン、N- (4-ヒドロキシベンジル) ピペリジン、N-メチル-2-ピペリジノール、N-エチル-2-ピペリジノール、N-メチル-3-ピペリジノール、N-エチル-3-ピペリジノール、N-メチル-4-ピペリジノール、N-エチル-4-ピペリジノール、N-フェニル-4-ピペリジノール、N-ベンジル-4-ピペリジノール、N-メチル-2-ヒドロキシメチルピペリジン、N-エチル-2-ヒドロキシメチルピペリジン、N-メチル-3-ヒドロキシメチルピペリジン、N-エチル-3-ヒドロキシメチルピペリジン、N-メチル-4-ヒドロキシメチルピペリジン、N-エチル-4-ヒドロキシメチルピペリジン、N-フェニル-4-ヒドロキシメチルピペリジン、N-ベンジル-4-ヒドロキシメチルピペリジン、N-メチル-2- (2'-ヒドロキシエチル) ピペリジン、N-エチル-2- (2'-ヒドロキシエチル) ピペリジン、N-メチル-3- (2'-ヒドロキシエチル) ピペリジン、N-エチル-3- (2'-ヒドロキシエチル) ピペリジン、N-メチル-4- (2'-ヒドロキシエチル) ピペリジン、N-エチル-4- (2'-ヒドロキシエチル) ピペリジン、N-フェニル-4- (2'-ヒドロキシエチル) ピペリジン、N-ベンジル-4- (2'-ヒドロキシエチル) ピペリジン、N-メチル-2- (2'-ヒドロキシプロピル) ピペリジン、N-エチル-2- (2'-ヒドロキシプロピル) ピペリジン、N-メチル-3- (2'-ヒドロキシプロピル) ピペリジン、N-エチル-3- (2'-ヒドロキシプロピル) ピペリジン、N-メチル-4- (2'-ヒドロキシプロピル) ピペリジン、N-エチル-4- (2'-ヒドロキシプロピル) ピペリジン、N-ベンジル-4- (2'-ヒドロキシプロピル) ピペリジン、

【0037】 N- (2-ヒドロキシエチル) モルホリン、N- (2-ヒドロキシプロピル) モルホリン、N-メチル-3-ヒドロキシモルホリン、N-エチル-3-ヒドロキシモルホリン、N-メチル-3-ヒドロキシメチルモルホリン、N-エチル-3-ヒドロキシメチルモルホリン、N-メチル-3- (2'-ヒドロキシエチル) モルホリン、トロピン、3-キヌクリジノール等の水酸基を 1 個有する化合物；

【0038】 メチル・ジエタノールアミン、エチル・ジ

エタノールアミン、n-プロピル・ジエタノールアミン、i-プロピル・ジエタノールアミン、n-ブチル・ジエタノールアミン、n-ペンチル・ジエタノールアミン、n-ヘキシル・ジエタノールアミン、n-ヘプチル・ジエタノールアミン、n-オクチル・ジエタノールアミン、n-ノニル・ジエタノールアミン、n-デシル・ジエタノールアミン、n-ウンデシル・ジエタノールアミン、n-ドデシル・ジエタノールアミン、フェニル・ジエタノールアミン、4-メチルフェニル・ジエタノールアミン、ベンジル・ジエタノールアミン、4-メチルベンジル・ジエタノールアミン、メチル・ビス (4-ヒドロキシフェニル) アミン、エチル・ビス (4-ヒドロキシフェニル) アミン、メチル・ビス (4-ヒドロキシベンジル) アミン、エチル・ビス (4-ヒドロキシベンジル) アミン、3-ジメチルアミノ-1, 2-プロパンジオール、3-ジエチルアミノ-1, 2-プロパンジオール、3-ジ-n-プロピルアミノ-1, 2-プロパンジオール、3-ジ-i-プロピルアミノ-1, 2-プロパンジオール、3-ジフェニルアミノ-1, 2-プロパンジオール、3-ジベンジルアミノ-1, 2-プロパンジオール、

【0039】 3-ピロリジノ-1, 2-プロパンジオール、N- (2'-ヒドロキシエチル) -3-ヒドロキシピロリジン、N- (2'-ヒドロキシプロピル) -3-ヒドロキシピロリジン、N- (2'-ヒドロキシエチル) -3-ヒドロキシメチルピロリジン、N- (2'-ヒドロキシプロピル) -3-ヒドロキシメチルピロリジン、N- (2'-ヒドロキシエチル) -3- (2'-ヒドロキシエチル) ピロリジン、N- (2'-ヒドロキシプロピル) -3- (2'-ヒドロキシエチル) ピロリジン、3-ピペリジノ-1, 2-プロパンジオール、N- (2'-ヒドロキシエチル) -4-ヒドロキシピペリジン、N- (2'-ヒドロキシプロピル) -4-ヒドロキシピペリジン、N- (2'-ヒドロキシエチル) -4-ヒドロキシメチルピペリジン、N- (2'-ヒドロキシプロピル) -4-ヒドロキシメチルピペリジン、N- (2'-ヒドロキシエチル) -4- (2'-ヒドロキシエチル) ピペリジン、N- (2'-ヒドロキシプロピル) -4- (2'-ヒドロキシエチル) ピペリジン、N- (2, 3-ジヒドロキシプロピル) モルホリン等の水酸基を 2 個有する化合物；

【0040】 トリエタノールアミン、トリ-2-プロパノールアミン、トリス (4-ヒドロキシフェニル) アミン、トリス (4-ヒドロキシベンジル) アミン、N- (2', 3'-ジヒドロキシプロピル) -3-ヒドロキシピロリジン、N- (2', 3'-ジヒドロキシプロピル) -4-ヒドロキシピペリジン、N- (2', 3'-ジヒドロキシプロピル) -3-ヒドロキシピペリジン等の水酸基を 3 個有する化合物；

【0041】 メチル・ビス (2, 3-ジヒドロキシプロ

17

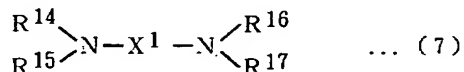
ピル) アミン、エチル・ビス (2, 3-ジヒドロキシプロピル) アミン、*n*-プロピル・ビス (2, 3-ジヒドロキシプロピル) アミン、*i*-プロピル・ビス (2, 3-ジヒドロキシプロピル) アミン、フェニル・ビス (2, 3-ジヒドロキシプロピル) アミン、ベンジル・ビス (2, 3-ジヒドロキシプロピル) アミン、2, 3-ジヒドロキシプロピル・ビス (2-ヒドロキシエチル) アミン、2, 3-ジヒドロキシプロピル・ビス (2-ヒドロキシプロピル) アミン、2, 3-ジヒドロキシプロピル・ビス (4-ヒドロキシフェニル) アミン、2, 3-ジヒドロキシプロピル・ビス (4-ヒドロキシベンジル) アミン、2-ヒドロキシエチル・ビス (2, 3-ジヒドロキシプロピル) アミン、2-ヒドロキシプロピル・ビス (2, 3-ジヒドロキシプロピル) アミン、(2-ヒドロキシ-1, 1-ジヒドロキシメチルエチル)・ビス (2'-ヒドロキシエチル) アミン、トリス (2, 3-ジヒドロキシプロピル) アミン等の水酸基を 4 個以上有する化合物等を挙げることができる。

【0042】塩基性化合物 (ハー 2)

塩基性化合物 (ハー 2) としては、例えば、下記一般式 (7)、一般式 (8) または一般式 (9) で表される化合物等を挙げることができる。

【0043】

【化 15】

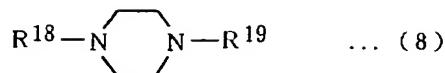


〔一般式 (7) において、 $X^1$  は主鎖炭素数が 2~8 のポリメチレン鎖を示し、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$  および  $R^{17}$  は、相互に独立に炭素数 1~12 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、炭素数 6~12 のアリール基または炭素数 7~12 のアラルキル基を示すか、または  $R^{14}$  と  $R^{15}$  が結合し、あるいは  $R^{16}$  と  $R^{17}$  が結合して、それぞれ一般式 (7) 中の 1 個の窒素原子と共に 5~8 員環の複素環構造を形成し、 $R^{14}$ ~ $R^{17}$  の残りが相互に独立に炭素数 1~12 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、炭素数 6~12 のアリール基または炭素数 7~12 のアラルキル基を示し、かつ前記ポリメチレン鎖、アルキル基、アリール基、アラルキル基および複素環構造の少なくとも 1 つが炭素原子に結合した水酸基を 1 個以上有する。但し、前記ポリメチレン鎖、アルキル基、アリール基、アラルキル基および複素環構造は、それらの任意の炭素-炭素結合間に酸素原子、硫黄原子あるいはカルボニル基を有することができ、またそれらの任意の炭素原子に結合した水素原子がアルコキシ基、フェノキシ基等の水酸基以外の 1 種以上の置換基で置換されていてもよい。〕

【0044】

【化 16】

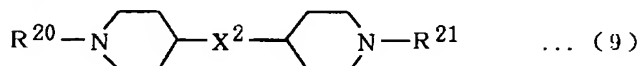
18



〔一般式 (8) において、 $R^{18}$  および  $R^{19}$  は、相互に独立に炭素数 1~12 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、炭素数 6~12 のアリール基または炭素数 7~12 のアラルキル基を示し、かつ前記アルキル基、アリール基およびアラルキル基、並びに一般式 (8) 中のピペラジン環の少なくとも 1 つが炭素原子に結合した水酸基を 1 個以上有する。但し、前記アルキル基、アリール基およびアラルキル基は、それらの任意の炭素-炭素結合間に酸素原子、硫黄原子あるいはカルボニル基を有することができ、またそれらの任意の炭素原子に結合した水素原子がアルコキシ基、フェノキシ基等の水酸基以外の 1 種以上の置換基で置換されていてもよい。〕

【0045】

【化 17】



〔一般式 (9) において、 $X^2$  は主鎖炭素数が 2~8 のポリメチレン鎖を示し、 $R^{20}$  および  $R^{21}$  は、相互に独立に炭素数 1~12 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、炭素数 6~12 のアリール基もしくは炭素数 7~12 のアラルキル基を示し、かつ前記ポリメチレン鎖、アルキル基、アリール基およびアラルキル基、並びに一般式 (9) 中の 1 個または 2 個のピペリジン環の少なくとも 1 つが炭素原子に結合した水酸基を 1 個以上有する。但し、前記ポリメチレン鎖、アルキル基、アリール基およびアラルキル基は、それらの任意の炭素-炭素結合間に酸素原子、硫黄原子あるいはカルボニル基を有することができ、またそれらの任意の炭素原子に結合した水素原子がアルコキシ基、フェノキシ基等の水酸基以外の 1 種以上の置換基で置換されていてもよい。〕

【0046】塩基性化合物 (ハー 2) の具体例としては、N, N, N'-トリメチル-N'-(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、N, N, N'-トリエチル-N'-(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、N, N, N'-トリメチル-N'-(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン、N, N, N'-トリエチル-N'-(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン、N, N, N'-トリフェニル-N'-(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、N, N, N'-トリベンジル-N'-(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、N, N, N'-トリプロピル-N'-(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン、N, N, N'-トリメチル-N'-(4-ヒドロキシフェニル)エチレンジアミン、N, N, N'-トリメチル-N'-(4-ヒドロキシベンジル)エチレンジアミン、

【0047】N, N, N'-トリメチル-N'-(2-

ヒドロキシエチル) トリメチレンジアミン、N, N, N' - トリメチル-N' - (2-ヒドロキシエチル) テトラメチレンジアミン、N, N, N' - トリメチル-N' - (2-ヒドロキシエチル) ペンタメチレンジアミン、N, N, N' - トリメチル-N' - (2-ヒドロキシエチル) ヘキサメチレンジアミン、N, N, N' - トリメチル-N' - (2-ヒドロキシエチル) ヘプタメチレンジアミン、N, N, N' - トリメチル-N' - (2-ヒドロキシエチル) オクタメチレンジアミン、1, 3-ビス(ジメチルアミノ)-2-プロパノール、1, 3-ビス(ジエチルアミノ)-2-プロパノール、1-ジメチルアミノ-2-(3'-ヒドロキシピロリジノ)エタン、1-ジメチルアミノ-2-(2'-ヒドロキシメチルピロリジノ)エタン、1-ジメチルアミノ-2-{3'-(2''-ヒドロキシエチル)ピロリジノ}エタン、1-ジメチルアミノ-2-(4'-ヒドロキシピペリジノ)エタン、

【0048】N-メチル-N'-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、N-n-ブチル-N'-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、N-n-ペンチル-N'-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、N-n-ヘキシル-N'-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、N-n-オクチル-N'-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、N-n-デシル-N'-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、N-n-ドデシル-N'-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、N-メチル-N'-(2-ヒドロキシプロピル)ピペラジン、N-メチル-N'-(3-ヒドロキシプロピル)ピペラジン、N-フェニル-N'-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、N-ベンジル-N'-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、N-メチル-N'-(4-ヒドロキシフェニル)ピペラジン、N-メチル-N'-(4-ヒドロキシベンジル)ピペラジン、

【0049】1-{4'-[N-メチルピペリジニル]}-2-[4'-{N-(2''-ヒドロキシエチル)ピペリジニル}]エタン、1-{4'-[N-n-ドデシルピペリジニル]}-2-[4'-{N-(2''-ヒドロキシエチル)ピペリジニル}]エタン、1-{4'-[N-ベンジルピペリジニル]}-2-[4'-{N-(2''-ヒドロキシエチル)ピペリジニル}]エタン、1, 3-ビス{4'-[N-メチルピペリジニル]}-2-プロパノール、1-{4'-[N-メチルピペリジニル]}-3-[4'-{N-(2''-ヒドロキシエチル)ピペリジニル}]プロパン、1-{4'-[N-メチルピペリジニル]}-6-[4'-{N-(2''-ヒドロキシエチル)ピペリジニル}]ヘキサノール、1-{4'-[N-メチルピペリジニル]}-8-[4'-{N-(2''-ヒドロキシエチル)ピペリジニル}]オクタン等の水酸基を1個有する化合物；

【0050】N, N'-ジメチル-N, N'-ビス(2

-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、N, N'-ジエチル-N, N'-ビス(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、N, N'-ジメチル-N, N'-ビス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン、N, N'-ジメチル-N, N'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチレンジアミン、N, N'-ジメチル-N, N'-ビス(4-ヒドロキシベンジル)エチレンジアミン、1, 2-ビス(3'-ヒドロキシピロリジノ)エタン、1, 2-ビス(3'-ヒドロキシメチルピロリジノ)エタン、1, 2-ビス{3'-(2''-ヒドロキシエチル)ピロリジノ}エタン、1, 2-ビス(4'-ヒドロキシピペリジノ)エタン、1, 2-ビス(4'-ヒドロキシメチルピペリジノ)エタン、1, 2-ビス{4'-(2''-ヒドロキシエチル)ピペリジノ}エタン、1-モルホリノ-2-ビス(2'-ヒドロキシエチル)アミノ}エタン、

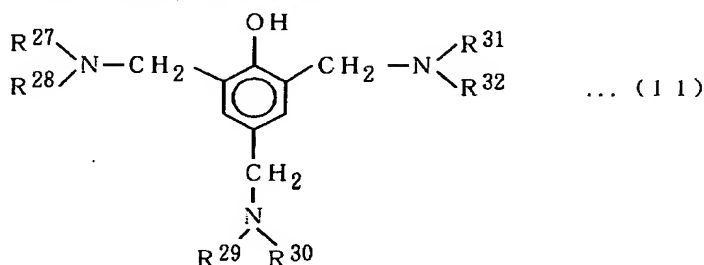
【0051】N, N'-ビス(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、N, N'-ビス(2-ヒドロキシプロピル)ピペラジン、N, N'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ピペラジン、N, N'-ビス(4-ヒドロキシベンジル)ピペラジン、1, 2-ビス[4'-{N-(2''-ヒドロキシエチル)ピペリジニル}]エタン、1, 2-ビス[4'-{N-(2''-ヒドロキシプロピル)ピペリジニル}]エタン、1, 2-ビス[4'-{N-(2''-ヒドロキシエチル)ピペリジニル}]プロパン、1, 2-ビス[4'-{N-(2''-ヒドロキシプロピル)ピペリジニル}]プロパン等の水酸基を2個有する化合物；

【0052】N-メチル-N, N', N'-トリス(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、N-n-ドデシル-N, N', N'-トリス(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、N-メチル-N, N', N'-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エチレンジアミン、N-メチル-N, N', N'-トリス(4-ヒドロキシベンジル)エチレンジアミン、1-(3'-ヒドロキシピロリジノ)-2-ビス(2'-ヒドロキシエチル)アミノ}エタン、1-(4'-ヒドロキシピペリジノ)-2-ビス(2'-ヒドロキシエチル)アミノ}エタン、

【0053】N-(2-ヒドロキシエチル)-N'-(2, 3-ジヒドロキシプロピル)ピペラジン、N-(2-ヒドロキシプロピル)-N'-(2, 3-ジヒドロキシプロピル)ピペラジン、N-(4-ヒドロキシフェニル)-N'-(2, 3-ジヒドロキシプロピル)ピペラジン、N-(4-ヒドロキシベンジル)-N'-(2, 3-ジヒドロキシプロピル)ピペラジン、1-[4'-{N-(2''-ヒドロキシエチル)ピペリジニル}]エタン、1-[4'-

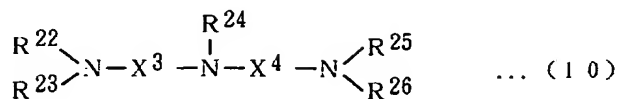
【0054】N, N, N', N' - ーテトラキス (2-ヒドロキシエチル) エチレンジアミン, N, N, N', N' - ーテトラキス (2-ヒドロキシプロピル) エチレンジアミン, N, N, N', N' - ーテトラキス (4-ヒドロキシフェニル) エチレンジアミン, N, N, N', N' - ーテトラキス (4-ヒドロキシベンジル) エチレンジアミン, N, N, N', N' - ーテトラキス (2-ヒドロキシ-3-メトキシプロピル) エチレンジアミン, N, N, N', N' - ーテトラキス (2-ヒドロキシ-3-エトキシプロピル) エチレンジアミン, N, N, N', N' - ーテトラキス (2-ヒドロキシ-3-n-プロポキシプロピル) エチレンジアミン, N, N, N', N' - ーテトラキス (2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル) エチレンジアミン, N, N' - ジメチル-N, N' - ービス (2, 3-ジヒドロキシプロピル) エチレンジアミン, N, N' - ジエチル-N, N' - ービス (2, 3-ジヒドロキシプロピル) エチレンジアミン, N-メチル-N, N', N' - ートリス (2', 3' - ジヒドロキシプロピル) エチレンジアミン, N, N, N', N' - ーテトラキス (2, 3-ジヒドロキシプロピル) エチレンジアミン, N, N' - ービス (2, 3-ジヒドロキシプロピル) ピペラジン, 1, 2-ービス {N- (2', 3'-ジヒドロキシプロピル) ピペラジニル} エタン等の4個以上の水酸基を有する化合物等を挙げることができる。

塩基性化合物（ハー３）としては、例えば、下記一般式



40

【化18】



〔一般式(10)において、 $X^3$  および  $X^4$  は、相互に独立に主鎖炭素数が2～8のポリメチレン鎖を示し、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$  および  $R^{26}$  は、相互に独立に炭素数1～12の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、炭素数6～12のアリール基または炭素数7～12のアラルキル基を示すか、または  $R^{22}$  と  $R^{23}$  が相互に結合し、あるいは  $R^{25}$  と  $R^{26}$  が相互に結合して、それぞれ一般式(10)中の1個の窒素原子と共に5～8員環の複素環構造を形成し、 $R^{22} \sim R^{26}$  の残りが相互に独立に炭素数1～12の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、炭素数6～12のアリール基または炭素数7～12のアラルキル基を示し、かつ前記ポリメチレン鎖、アルキル基、アリール基、アラルキル基および複素環構造の少なくとも1つが炭素原子に結合した水酸基を1個以上有する。但し、前記ポリメチレン鎖、アルキル基、アリール基、アラルキル基および複素環構造は、それらの任意の炭素-炭素結合間に酸素原子、硫黄原子あるいはカルボニル基を有することができ、またそれらの任意の炭素原子に結合した水素原子がアルコキシ基、フェノキシ基等の水酸基以外の1種以上の置換基で置換されていてよい。〕

【化 19】

30

記アルキル基、アリール基、アラルキル基および複素環構造は、それらの少なくとも1つが炭素原子に結合した水酸基を1個以上有することができ、またそれらの任意の炭素-炭素結合間に酸素原子、硫黄原子あるいはカルボニル基を有することができ、さらにそれらの任意の炭素原子に結合した水素原子がアルコキシル基、フェノキシ基等の水酸基以外の1種以上の置換基で置換されている。】

【００５８】塩基性化合物（ハー３）の具体例としては、 $\text{N, N, N}'\text{-トリメチル}-\text{N}'\text{-}\{2\text{-}(3'\text{-ヒドロキシピロリジノ})\text{エチル}\}\text{エチレンジアミン}$ 、

ビス (2-ピロリジノエチル)・2-ヒドロキシエチルアミン、ビス (2-ピロリジノエチル)・2-ヒドロキシプロピルアミン、メチル・2-ピロリジノエチル・2- (3'-ヒドロキシピロリジノ) エチルアミン、N、N-ジメチル-N'- (2-ピペリジノエチル) -N'- (2-ヒドロキシエチル) エチレンジアミン、N、N、N'-トリメチル-N'- {2- (4'-ヒドロキシピペリジノ) エチル} エチレンジアミン、

【0059】2, 4, 6-トリス (ジメチルアミノメチル) フェノール、2, 4, 6-トリス (ジエチルアミノメチル) フェノール、2, 4, 6-トリス (ジフェニルアミノメチル) フェノール、2, 4, 6-トリス (ジベンジルアミノメチル) フェノール、2, 4, 6-トリス (ピロリジノメチル) フェノール、2, 4, 6-トリス (ピペリジノメチル) フェノール、4-モルホリノメチル-2, 6-ビス (ジメチルアミノメチル) フェノール、2, 4, 6-トリ (モルホリノメチル) フェノール等の水酸基を1個有する化合物；

【0060】N、N', N''-トリメチル-N、N''-ビス (2-ヒドロキシエチル) ジエチレントリアミン、N、N、N'', N''-テトラメチル-N'- (2, 3-ジヒドロキシプロピル) ジエチレントリアミン、N-メチル-N- (2-ピロリジノエチル) -N', N'-ビス (2-ヒドロキシエチル) エチレンジアミン、メチル・ビス {2- (3'-ヒドロキシピロリジノ) エチル} アミン、N-メチル-N- (2-ピペリジノエチル) -N', N'-ビス (2-ヒドロキシエチル) エチレンジアミン、メチル・ビス {2- (4'-ヒドロキシピペリジノ) エチル} アミン、ビス (2-ピロリジノエチル)・2, 3-ジヒドロキシプロピルアミン、ビス (2-モルホリノエチル)・2, 3-ジヒドロキシプロピルアミン等の水酸基を2個有する化合物；

【0061】N、N''-ジメチル-N、N', N''-トリス (2-ヒドロキシエチル) ジエチレントリアミン、N- (2-ピロリジノエチル) -N、N', N'-トリス (2-ヒドロキシエチル) エチレンジアミン、N- (2-ピペリジノエチル) -N、N', N'-トリス (2-ヒドロキシエチル) エチレンジアミン、2, 6-ビス (ジメチルアミノメチル) -4- [ {ビス (2'-ヒドロキシエチル) アミノ} メチル] フェノール、4- (ジメチルアミノメチル) -2, 6-ビス (3'-ヒドロキシピロリジノメチル) フェノール、4- (ジメチルアミノメチル) -2, 6-ビス (4'-ヒドロキシピペリジノメチル) フェノール、2, 6-ジ (ピロリジノメチル) -4- [ {ビス (2'-ヒドロキシエチル) アミノ} メチル] フェノール、2, 6-ジ (ピペリジノメチル) -4- [ {ビス (2'-ヒドロキシエチル) アミノ} メチル] フェノール等の水酸基を3個有する化合物；

【0062】N'-メチル-N、N、N'', N''-テト

ラキス (2-ヒドロキシエチル) ジエチレントリアミン、N'-エチル-N、N、N'', N''-テトラキス (2-ヒドロキシエチル) ジエチレントリアミン、N'-n-ブチル-N、N、N'', N''-テトラキス (2-ヒドロキシエチル) ジエチレントリアミン、N'-n-ヘキシル-N、N、N'', N''-テトラキス (2-ヒドロキシエチル) ジエチレントリアミン、N'-n-オクチル-N、N、N'', N''-テトラキス (2-ヒドロキシエチル) ジエチレントリアミン、N'-n-デシル-N、N、N'', N''-テトラキス (2-ヒドロキシエチル) ジエチレントリアミン、N'-n-ドデシル-N、N、N'', N''-テトラキス (2-ヒドロキシエチル) ジエチレントリアミン、N'-フェニル-N、N、N'', N''-テトラキス (2-ヒドロキシエチル) ジエチレントリアミン、N'-ベンジル-N、N、N'', N''-テトラキス (2-ヒドロキシエチル) ジエチレントリアミン、

【0063】N、N、N', N'', N''-ペンタキス (2-ヒドロキシエチル) ジエチレントリアミン、N、N、N', N'', N''-ペンタキス (2-ヒドロキシプロピル) ジエチレントリアミン、N、N、N', N'', N''-ペンタキス (4-ヒドロキシフェニル) ジエチレントリアミン、N、N、N', N'', N''-ペンタキス (4-ヒドロキシベンジル) ジエチレントリアミン、N、N、N', N'', N''-ペンタキス (2-ヒドロキシ-3-メトキシプロピル) ジエチレントリアミン、N、N、N', N'', N''-ペンタキス (2-ヒドロキシ-3-エトキシプロピル) ジエチレントリアミン、N、N、N', N'', N''-ペンタキス (2-ヒドロキシ-3-n-プロポキシプロピル) ジエチレントリアミン、N、N、N', N'', N''-ペンタキス (2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル) ジエチレントリアミン、N、N''-ジメチル-N、N', N''-トリス (2, 3-ジヒドロキシプロピル) ジエチレントリアミン、N'-メチル-N、N、N'', N''-テトラキス (2, 3-ジヒドロキシプロピル) ジエチレントリアミン、N、N、N', N'', N''-ペンタキス (2, 3-ジヒドロキシプロピル) ジエチレントリアミン、

【0064】4-ジメチルアミノメチル-2, 6-ビス [ {ビス (2'-ヒドロキシエチル) アミノ} メチル] フェノール、2, 4, 6-トリス [ {ビス (2-ヒドロキシエチル) アミノ} メチル] フェノール、2, 4, 6-トリス [ {ビス (2-ヒドロキシプロピル) アミノ} メチル] フェノール、2, 4, 6-トリス (3'-ヒドロキシピロリジノメチル) フェノール、2, 4, 6-トリス (3'-ヒドロキシメチルピロリジノメチル) フェノール、2, 4, 6-トリス [ {3'- (2''-ヒドロキシエチル) ピロリジノ} メチル] フェノール、2, 4, 6-トリス (4'-ヒドロキシピペリジノメチル) フェノール、2, 4, 6-トリス (4'-ヒドロキシメ

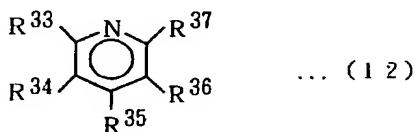
チルピペリジノメチル) フェノール、2, 4, 6-トリ  
ス〔(4'- (2''-ヒドロキシエチル) ピペリジノ)  
メチル〕フェノール等の水酸基を4個以上有する化合物  
等を挙げることができる。

【0065】塩基性化合物 (ハ-4)

塩基性化合物 (ハ-4) としては、例えば、下記一般式  
(12) で表される化合物等を挙げることができる。

【0066】

【化20】



〔一般式 (12) において、R<sup>33</sup>、R<sup>34</sup>、R<sup>35</sup>、R<sup>36</sup>お  
よびR<sup>37</sup>は、相互に独立に水素原子、水酸基、炭素数1  
～12の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、炭  
素数6～12のアリール基または炭素数7～12のア  
ラルキル基を示すか、またはR<sup>33</sup>とR<sup>34</sup>が相互に結合し、  
あるいはR<sup>34</sup>とR<sup>35</sup>が相互に結合し、あるいはR<sup>35</sup>とR<sup>36</sup>  
が相互に結合し、あるいはR<sup>36</sup>とR<sup>37</sup>が相互に結合して、  
それぞれ一般式 (12) 中の2個の炭素原子と共に  
6員環の芳香環構造を形成し、R<sup>33</sup>～R<sup>37</sup>の残りが相互  
に独立に水素原子、水酸基、炭素数1～12の直鎖状、  
分岐状もしくは環状のアルキル基、炭素数6～12のア  
リール基または炭素数7～12のアラルキル基を示し、  
かつR<sup>33</sup>～R<sup>37</sup>の少なくとも1つが水酸基であるか、あ  
るいは前記アルキル基、アリール基、アラルキル基およ  
び芳香環構造の少なくとも1つが炭素原子に結合した水  
酸基を1個以上有する。但し、R<sup>33</sup>～R<sup>37</sup>の少なくとも  
1つが水酸基であるとき、残りのR<sup>33</sup>～R<sup>37</sup>の前記アル  
キル基、アリール基、アラルキル基および芳香環構造の  
少なくとも1つも水酸基を1個以上有することができ、  
前記アルキル基、アリール基、アラルキル基および芳香  
環構造は、それらの任意の炭素-炭素結合間に酸素原  
子、硫黄原子あるいはカルボニル基を有することがで  
き、またそれらの任意の炭素原子に結合した水素原子が  
アルコキシ基、フェノキシ基、ピリジル基等の水酸基  
以外の1種以上の置換基で置換されていてもよい。〕

【0067】塩基性化合物 (ハ-4) の具体例として  
は、2-ヒドロキシピリジン、3-ヒドロキシピリジ  
ン、4-ヒドロキシピリジン、2-ヒドロキシ-3-メ  
チルピリジン、2-ヒドロキシ-4-メチルピリジン、  
2-ヒドロキシ-5-メチルピリジン、2-ヒドロキシ  
-6-メチルピリジン、3-ヒドロキシ-2-メチルピ  
リジン、3-ヒドロキシ-4-メチルピリジン、3-ヒ  
ドロキシ-5-メチルピリジン、3-ヒドロキシ-6-  
メチルピリジン、4-ヒドロキシ-2-メチルピリジ  
ン、4-ヒドロキシ-3-メチルピリジン、2-ヒドロ  
キシ-4-エチルピリジン、2-ヒドロキシ-4-n-

プロピルピリジン、2-ヒドロキシ-4-i-プロピル  
ピリジン、2-ヒドロキシ-4-n-ブチルピリジン、  
2-ヒドロキシ-4-n-ドデシルピリジン、2-ヒド  
ロキシ-4-フェニルピリジン、2-ヒドロキシ-4-  
ベンジルピリジン、2-ヒドロキシメチルピリジン、3  
-ヒドロキシメチルピリジン、4-ヒドロキシメチルピ  
リジン、2- (2'-ヒドロキシエチル) ピリジン、3  
- (2'-ヒドロキシエチル) ピリジン、4- (2'-  
ヒドロキシエチル) ピリジン、2- (2'-ヒドロキシ  
プロピル) ピリジン、3- (2'-ヒドロキシプロピ  
ル) ピリジン、4- (2'-ヒドロキシプロピル) ピリ  
ジン、4- (4'-ヒドロキシフェニル) ピリジン、4  
- (4'-ヒドロキシベンジル) ピリジン、2-キノリ  
ノール、3-キノリノール、4-キノリノール、1-イ  
ソキノリノール、3-イソキノリノール、4-イソキノ  
リノール、α-ピリドイン等の水酸基を1個有する化  
合物；

【0068】2, 3-ジヒドロキシピリジン、2, 4-  
ジヒドロキシピリジン、2, 5-ジヒドロキシピリジ  
ン、2, 6-ジヒドロキシピリジン、3, 4-ジヒド  
ロキシピリジン、3, 5-ジヒドロキシピリジン、2-ヒ  
ドロキシ-3-ヒドロキシメチルピリジン、2-ヒド  
ロキシ-4-ヒドロキシメチルピリジン、2-ヒドロキシ  
-5-ヒドロキシメチルピリジン、2-ヒドロキシ-6  
-ヒドロキシメチルピリジン、3-ヒドロキシ-4-ヒ  
ドロキシメチルピリジン、3-ヒドロキシ-5-ヒド  
ロキシメチルピリジン、2-ヒドロキシ-3- (2'-ヒ  
ドロキシエチル) ピリジン、2-ヒドロキシ-4-  
 (2'-ヒドロキシエチル) ピリジン、2-ヒドロキシ  
-5- (2'-ヒドロキシエチル) ピリジン、2-ヒド  
ロキシ-6- (2'-ヒドロキシエチル) ピリジン、3  
-ヒドロキシ-4- (2'-ヒドロキシエチル) ピリジ  
ン、3-ヒドロキシ-5- (2'-ヒドロキシエチル)  
ピリジン、2, 3-ジ (ヒドロキシメチル) ピリジン、  
2, 4-ジ (ヒドロキシメチル) ピリジン、2, 5-ジ  
 (ヒドロキシメチル) ピリジン、2, 6-ジ (ヒドロキ  
シメチル) ピリジン、3, 4-ジ (ヒドロキシメチル)  
ピリジン、3, 5-ジ (ヒドロキシメチル) ピリジン、  
2, 3-ビス (2'-ヒドロキシエチル) ピリジン、  
2, 4-ビス (2'-ヒドロキシエチル) ピリジン、  
2, 5-ビス (2'-ヒドロキシエチル) ピリジン、  
2, 6-ビス (2'-ヒドロキシエチル) ピリジン、  
3, 4-ビス (2'-ヒドロキシエチル) ピリジン、  
3, 5-ビス (2'-ヒドロキシエチル) ピリジン、

【0069】3- (2-ピリジル) -1, 2-プロパンジ  
オール、3- (3-ピリジル) -1, 2-プロパンジ  
オール、3- (4-ピリジル) -1, 2-プロパンジオー  
ル、2- (2-ピリジル) -1, 3-プロパンジオー  
ル、2- (3-ピリジル) -1, 3-プロパンジオー  
ル、2- (4-ピリジル) -1, 3-プロパンジオー

ル、2-(2-ピリジル)-1,4-ブタンジオール、2-(3-ピリジル)-1,4-ブタンジオール、2-(4-ピリジル)-1,4-ブタンジオール、2-(2-ピリジル)-2,3-ブタンジオール、2-(3-ピリジル)-2,3-ブタンジオール、2-(4-ピリジル)-2,3-ブタンジオール、2,3-ジ(2-ピリジル)-1,4-ブタンジオール、2,3-ジ(3-ピリジル)-1,4-ブタンジオール、2,3-ジ(4-ピリジル)-1,4-ブタンジオール、2,3-ジ(2-ピリジル)-2,3-ブタンジオール、2,3-ジ(3-ピリジル)-2,3-ブタンジオール、2,3-ジ(4-ピリジル)-2,3-ブタンジオール等の水酸基を2個有する化合物；

【0070】2,6-ジヒドロキシ-4-ヒドロキシメチルピリジン、3,5-ジヒドロキシ-4-ヒドロキシメチルピリジン、2,6-ジヒドロキシ-4-(2'-ヒドロキシエチル)ピリジン、3,5-ジヒドロキシ-4-(2'-ヒドロキシエチル)ピリジン、4-ヒドロキシ-2,6-ジ(ヒドロキシメチル)ピリジン、4-ヒドロキシ-3,5-ジ(ヒドロキシメチル)ピリジン、4-ヒドロキシ-2,6-ビス(2'-ヒドロキシエチル)ピリジン、4-ヒドロキシ-3,5-ビス

(2'-ヒドロキシエチル)ピリジン、2,4,6-トリ(ヒドロキシメチル)ピリジン、3,4,5-トリ(ヒドロキシメチル)ピリジン、2,4,6-トリ(2'-ヒドロキシエチル)ピリジン等の水酸基を3個有する化合物等を挙げることができる。

【0071】本発明において、塩基性化合物(ハ)としては、前記塩基性化合物(ハ-1)～(ハ-4)のうち、塩基性化合物(ハ-1)、塩基性化合物(ハ-2)および塩基性化合物(ハ-3)が好ましく、さらに好ましくは、窒素原子と水酸基の間に炭素原子を2個有する塩基性化合物(ハ-1)、窒素原子と水酸基の間に炭素原子を2個有する塩基性化合物(ハ-2)および窒素原子と水酸基の間に炭素原子を2個有する塩基性化合物

(ハ-3)であり、また塩基性化合物(ハ)中の水酸基の数は、1～(窒素原子数×3)が好ましく、特に好ましくは1～(窒素原子数×2+1)である。本発明における塩基性化合物(ハ)としては、特に、トリエタノールアミン、N-(2-ヒドロキシエチル)ピペリジン、1,3-ビス(ジメチルアミノ)-2-プロパノール、N,N'-ビス(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、1,2-ビス[4'-{N-(2''-ヒドロキシエチル)ピペリジニル}]プロパン、N,N,N',N'-\*

\*テトラキス(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン、N,N,N',N'',N'''-ペンタキス(2-ヒドロキシエチル)ジエチレントリアミン、N,N,N',N'',N'''-ペンタキス(2-ヒドロキシプロピル)ジエチレントリアミン、2,4,6-トリ(ジメチルアミノメチル)フェノール、2,4,6-トリ[[(2-ヒドロキシエチル)アミノ]メチル]フェノール、α-ピリドインが好ましい。

【0072】本発明において、塩基性化合物(ハ)は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。本発明において、塩基性化合物(ハ)の使用量は、共重合体(イ)100重量部当り、好ましくは0.01～1重量部、特に好ましくは0.02～0.5重量部である。塩基性化合物(ハ)の使用量を前記範囲内とすることにより、高感度となり、基板の種類に係わらず矩形のレジストパターンを得ることができる。

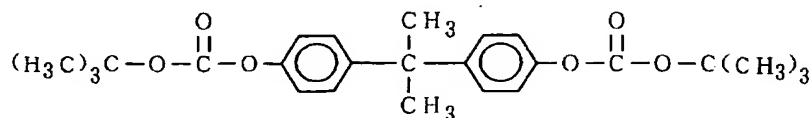
【0073】また、本発明の感放射線性樹脂組成物には、場合により、下記する溶解制御剤を配合することができる。

#### 溶解制御剤

溶解制御剤は、感放射線性樹脂組成物のアルカリ可溶性を制御する性質を有し、酸の存在下で解離、例えば加水分解させることにより、感放射線性樹脂組成物のアルカリ溶解性制御効果を低下もしくは消失させる作用を有するか、または感放射線性樹脂組成物のアルカリ溶解性を促進させる作用を有する化合物である。このような溶解制御剤としては、例えば、フェノール性水酸基、カルボキシル基等の酸性官能基中の水素原子を酸解離性基で置換した化合物等を挙げることができる。溶解制御剤は、低分子化合物でも高分子化合物でもよいが、好ましい溶解制御剤としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSや、1,1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-4-[4'-{1''-メチル-1''-(4'''-ヒドロキシフェニル)エチル}フェニル]エタン等の多価フェノール性化合物、あるいは4-ヒドロキシフェニル酢酸等のカルボン酸化合物の酸性官能基中の水素原子を酸解離性基で置換した化合物等を挙げることができる。好ましい低分子化合物の溶解制御剤の具体例としては、下記構造式(13)または構造式(14)で示される化合物を挙げることができる。

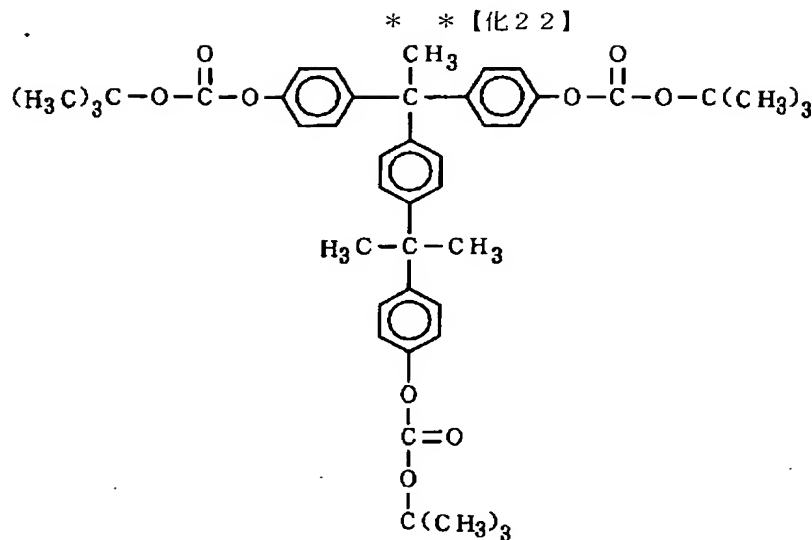
【0074】

【化21】



... (13)

【0075】



... (14)

【0076】また、高分子の溶解制御剤としては、前記共重合体(イ)や他の酸解離性基含有樹脂以外の酸解離性基含有樹脂(以下、「溶解制御性樹脂」という。)を使用することができる。ここで酸解離性基とは、酸の存在下で解離して、溶解制御剤に対してアルカリ可溶性を発現する置換基を意味する。このような酸解離性基としては、例えば、置換メチル基、1-置換エチル基、1-分岐アルキル基、シリル基、ゲルミル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、環状酸解離性基等を挙げることができる。前記置換メチル基としては、例えば、メトキシメチル基、メチルチオメチル基、エトキシメチル基、エチルチオメチル基、2-メトキシエトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、ベンジルチオメチル基、シクロプロピルメチル基、ベンジル基、p-ブロモベンジル基、p-ニトロベンジル基、p-メトキシベンジル基、p-メチルチオベンジル基、p-エトキシベンジル基、p-エチルチオベンジル基、ジフェニルメチル基、トリフェニルメチル基、ピペロニル基等を挙げることができる。前記1-置換エチル基としては、例えば、1-メトキシエチル基、1-メチルチオエチル基、1, 1-ジメトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-エチルチオエチル基、1, 1-ジエトキシエチル基、1-フェノキシエチル基、1-フェニルチオエチル基、1, 1-ジフェノキシエチル基、1-ベンジルオキシエチル基、1-ベンジルチオエチル基、1-シクロプロピルエチル基、1-フェニルエチル基、1, 1-ジフェニルエチル基、α-メチルフェナシル基等を挙げることができる。前記1-分岐アルキル基としては、例えば、i-プロピル基、sec-ブチル基、t-ブチル基(但し、溶解制御性樹脂の場合は除く。)、1, 1-ジメチルプロピル基、1-メチルブチル基、1, 1-ジメチルブチル基等を挙げることができる。

【0077】前記シリル基としては、例えば、トリメチ

ルシリル基、ジメチル・エチルシリル基、メチル・ジエチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチル・i-プロピルシリル基、メチル・ジ-i-プロピルシリル基、トリ-i-プロピルシリル基、ジメチル・t-ブチルシリル基、メチル・ジ-t-ブチルシリル基、トリ-t-ブチルシリル基、ジメチル・フェニルシリル基、メチル・ジフェニルシリル基、トリフェニルシリル基等を挙げることができる。前記ゲルミル基としては、例えば、トリメチルゲルミル基、ジメチル・エチルゲルミル基、メチル・ジエチルゲルミル基、トリエチルゲルミル基、ジメチル・i-プロピルゲルミル基、メチル・ジ-i-プロピルゲルミル基、トリ-i-プロピルゲルミル基、ジメチル・t-ブチルゲルミル基、メチル・ジ-t-ブチルゲルミル基、トリ-t-ブチルゲルミル基、ジメチル・フェニルゲルミル基、メチル・ジフェニルゲルミル基、トリフェニルゲルミル基等を挙げることができる。

【0078】前記アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、i-プロポキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基、t-ペンチルオキシカルボニル基等を挙げることができる。前記アシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ヘプタノイル基、ヘキサノイル基、バレリル基、ピバロイル基、イソバレリル基、ラウリロイル基、ミリストイル基、パルミトイル基、ステアロイル基、オキサリル基、マロニル基、スクシニル基、グルタリル基、アジポイル基、ピペロイル基、スベロイル基、アゼラオイル基、セバコイル基、アクリロイル基、プロピオロイル基、メタクリロイル基、クロトノイル基、オレオイル基、マレオイル基、フマロイル基、メサコノイル基、カンホロイル基、ベンゾイル基、フタロイル基、イソフタロイル基、テレフタロイル基、ナフトイル基、トルオイル基、ヒドロアトロポイル基、アトロポイル基、シンナモイル基、フロイル基、テ



ノイル基、ニコチノイル基、イソニコチノイル基、p-トルエンスルホニル基、メシル基等を挙げることができる。前記環式酸解離性基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、オキソシクロヘキセニル基、4-メトキシシクロヘキシル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基、3-ブromotetraヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロチオピラニル基、S、S-ジオキシド基、2-1、3-ジオキソラニル基、2-1、3-ジオチオラニル基、ベンゾ-2-1、3-ジオキソラニル基、ベンゾ-2-1、3-ジオチオラニル基等を挙げることができる。

【0079】これらの酸解離性基のうち、t-ブチル基、ベンジル基、t-ブトキシカルボニル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基等が好ましい。

【0080】また、溶解制御性樹脂は、例えば、酸性官能基を有するアルカリ可溶性樹脂に1種以上の前記酸解離性基を導入する方法、1種以上の前記酸解離性基を有する単量体を(共)重合する方法、1種以上の前記酸解離性基を有する重縮合成分を(共)縮合する方法等によって製造することができる。溶解制御性樹脂における酸解離性基の導入率(溶解制御性樹脂中の酸性官能基と酸解離性基との合計数に対する酸解離性基の数の割合)は、好ましくは15~100%、さらに好ましくは20~100%、特に好ましくは20~80%である。溶解制御性樹脂のMwは、好ましくは1,000~150,000、さらに好ましくは3,000~100,000である。本発明における溶解制御剤の配合量は、共重合体(イ)100重量部当たり、100重量部以下が好ましい。この場合、溶解制御剤の配合量が100重量部を越えると、樹脂組成物の製膜性、膜強度等が低下する傾向がある。本発明において、溶解制御剤は、低分子化合物および高分子化合物(即ち、溶解制御性樹脂)それぞれについて、単独でまたは2種以上を混合して使用することができ、また低分子化合物と高分子化合物とを併用することもできる。

#### 【0081】他の添加剤

さらに、本発明の感放射線性樹脂組成物には、必要に応じて、界面活性剤、増感剤等の他の添加剤を配合することができる。前記界面活性剤は、感放射線性樹脂組成物溶液の塗布性やストリーション、レジストの現像性等を改良する作用を示す。このような界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエ

ーテル、ポリオキシエチレングリコールジラウレート、ポリオキシエチレングリコールジステアレートのほか、以下商品名で、KP341(信越化学工業(株)製)、ポリフローNo.75、No.95(共栄社油脂化学工業(株)製)、エフトップEF301、EF303、EF352(トーケムプロダクツ(株)製)、メガファックF171、F172、F173(大日本インキ化学工業(株)製)、フロラードFC430、FC431(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC-101、SC-102、SC-103、SC-104、SC-105、SC-106(旭硝子(株)製)等を挙げることができる。これらの界面活性剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。界面活性剤の配合量は、感放射線性樹脂組成物中の全固形分100重量部当たり、通常、2重量部以下である。また、前記増感剤は、放射線のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを酸発生剤(ロ)に伝達し、それにより酸の生成量を増加させる作用を示すもので、本発明の感放射線性樹脂組成物を用いて得られるレジストの感度を向上させる効果を有する。増感剤の好ましい具体例としては、アセトン、ベンゼン、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ナフタレン類、ピアセチル、エオシン、ローズベンガル、ピレン類、アントラセン類、フェノチアジン類等を挙げることができる。これらの増感剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。増感剤の配合量は、感放射線性樹脂組成物中の全固形分100重量部当たり、通常、50重量部以下、好ましくは30重量部以下である。また、染料あるいは顔料を配合することにより、露光時のハレーションの影響を緩和でき、接着助剤を配合することにより、基板との接着性を改善することができる。さらに、他の添加剤としては、アゾ化合物、アミン化合物等のハレーション防止剤や、保存安定剤、消泡剤、形状改良剤等を挙げることができる。

#### 【0082】溶剤

本発明の感放射線性樹脂組成物は、その使用に際して、固形分濃度が例えば0.5~50重量%、好ましくは0.5~40重量%となるように溶剤に溶解したのち、例えば孔径0.2μm程度のフィルターで濾過することによって、組成物溶液として調製される。前記組成物溶液の調製に使用される溶剤としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエー

テルアセテート類；ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジ-*n*-プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ-*n*-ブチルエーテル等のジエチレングリコールジアルキルエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリ  
 10 コールジエチルエーテル、プロピレングリコールジ-*n*-プロピルエーテル、プロピレングリコールジ-*n*-ブチルエーテル等のプロピレングリコールジアルキルエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸*n*-プロピル、乳酸イソプロピル、乳酸*n*-ブ  
 20 チル、乳酸イソブチル等の乳酸エステル類；ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸*n*-プロピル、ギ酸*i*-プロピル、ギ酸*n*-ブチル、ギ酸*i*-ブチル、ギ酸*n*-アミル、ギ酸*i*-アミル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸*n*-プロピル、酢酸*i*-プロピル、酢酸*n*-ブチル、酢酸*i*-ブチル、酢酸*n*-アミル、酢酸*i*-アミル、酢酸*n*-ヘキシル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸*n*-プロピル、プロピオン酸*i*-プロ  
 30 ピル、プロピオン酸*n*-ブチル、プロピオン酸*i*-ブチル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸*n*-プロピル、酪酸*i*-プロピル、酪酸*n*-ブチル、酪酸*i*-ブチル等の脂肪酸カルボン酸エステル類；ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、メトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシ  
 40 ブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル等の他のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；メチルエチルケトン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、シクロヘキサノン等のケトン類；*N*-メチルホルムアミド、*N*、*N*-ジメチルホルムアミド、*N*-メチルアセトアミド、*N*、*N*-ジメチルアセトアミド、*N*-メチルピロリドン等のアミド類；γ-ブチロラクトン等のラクトン類等を挙げることができる。これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することが

できる。組成物溶液を調製する際の溶剤の使用量は、感放射線性樹脂組成物の全固形分100重量部当たり、通常、100~200重量部、好ましくは150~150重量部、さらに好ましくは200~100重量部である。

#### 【0083】レジストパターンの形成

本発明の感放射線性樹脂組成物からレジストパターンを形成する際には、該組成物の溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の手段によって、例えばシリコンウェ  
 ハー、アルミニウムで被覆されたウェハー等の基板上に塗布したのち、プレバークを行うことにより、レジスト被膜を形成し、その後所望のパターンを形成するように該レジスト被膜に露光する。その際に使用する放射線は、使用する酸発生剤(ロ)の種類に応じて、*i*線等の紫外線、エキシマレーザー等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線を適宜選択して使用されるが、特に遠紫外線、X線、荷電粒子線が好ましい。また、放射線量等の露光条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成、添加剤の種類等に応じて、適宜選  
 定される。また、本発明の感放射線性樹脂組成物を用いてレジストパターンを形成する際には、作業雰囲気中に含まれる塩基性不純物等の影響を防止するため、レジスト被膜上に保護膜を設けることもできる。また、本発明においては、レジスト被膜のみかけの感度を向上させるために、露光後に焼成(ポストバーク)を行うことが好ましい。その加熱条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成、添加剤の種類等により変わるが、通常、50~200℃、好ましくは80~160℃である。次いで、アルカリ現像液で現像することにより、所定のレジストパ  
 ターンを形成させる。前記アルカリ現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチル・ジエチルアミン、ジメチル・エタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物を、通常、1~10重量%、好ましくは2~5重量%の濃度となるように溶解したアルカリ性水溶液が使用される。また、前記現像液には、例えばメタノール、エタノール等の水溶性有機溶剤や界面活性剤を適量添加することもできる。なお、このようにアルカリ性水溶液からなる現像液を使用する場合には、一般に、現像後、水で洗浄する。

#### 【0084】

【発明の実施の形態】以下、実施例および比較例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。但し、本発明

は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。実施例および比較例における各種の測定・評価は、次のようにして行った。

#### MwおよびMw/Mn

東ソー（株）製GPCカラム（G2000H<sub>XL</sub> 2本、G3000H<sub>XL</sub> 1本、G4000H<sub>XL</sub> 1本）を用い、流量1.0ml/分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）により測定した。

#### 最適露光量

2.38重量%のテトラヒドロアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて現像後、水洗、乾燥して、各種の基板上にレジストパターンを形成したときの、0.25μmのライン・アンド・スペースパターン（1L1S）を1対1の幅に形成する放射線の露光量を、最適露光量とした。

#### 解像度

最適露光量で放射線を照射したときに解像されるレジストパターンの最小寸法を、解像度とした。

#### 裾引きおよび形状

各種の基板上に形成した線幅0.25μmの1L1Sの方形断面の基板とパターンとの界面における線幅Laとパターン中間部の線幅Lbを、走査型電子顕微鏡を用いて測定し、 $0.95 \leq L_a/L_b \leq 1.05$ を満足し、パターンの壁面が垂直に近く、パターン頭部に先細りやオーバーハングのないものを「裾引きおよび形状」が良好であるとし、これらの条件の少なくとも1つを満たさないものを「裾引きおよび形状」が不良であるとした。

#### 【0085】合成例1

p-ヒドロキシスチレン30g、アクリル酸t-ブチル10gおよびスチレン8gをジオキサン50gに溶解し、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル8.2gを加えて、窒素ガスで30分間バブリングを行ったのち、バブリングを継続しながら、60℃に加熱して7時間重合を行った。重合後、反応溶液を多量のヘキサン中に注いで重合体を凝固させて回収した。次いで、この重合体をアセトンに溶解したのち、再度ヘキサン中に凝固させる操作を数回繰り返して、未反応単量体を除去したのち、重合体を50℃、減圧下で一晩乾燥して、白色の重合体（収率55重量%）を得た。得られた重合体は、<sup>1</sup>H-NMR分析の結果、p-ヒドロキシスチレン、アクリル酸t-ブチルおよびスチレンの共重合組成（重量比）が、ほぼ3:1:1であり、Mwが24,000、

Mw/Mnが2.0であった。この重合体を、樹脂（A1）とする。

#### 【0086】合成例2

使用する単量体を、p-ヒドロキシスチレン30g、メタクリル酸t-ブチル10g、スチレン8gおよびトリプロピレングリコールジアクリレート4gに変えた以外は、合成例1と同様にして、白色の重合体（収率45重量%）を得た。得られた重合体は、<sup>1</sup>H-NMR分析の結果、p-ヒドロキシスチレン、メタクリル酸t-ブチル、スチレンおよびトリプロピレングリコールジアクリレートの共重合組成（重量比）が、ほぼ3:1:1:0.1であり、Mwが53,000、Mw/Mnが3.6であった。この重合体を、樹脂（A2）とする。

#### 【0087】合成例3

使用する単量体を、p-ヒドロキシスチレン30gおよびアクリル酸t-ブチル20gに変えた以外は、合成例1と同様にして、白色の重合体（収率50重量%）を得た。得られた重合体は、<sup>1</sup>H-NMR分析の結果、p-ヒドロキシスチレンおよびアクリル酸t-ブチルの共重合組成（重量比）が、ほぼ3:2であり、Mwが22,000、Mw/Mnが2.4であった。この重合体を、樹脂（A3）とする。

#### 【0088】実施例1～10および比較例1～2

樹脂（イ）、酸発生剤（ロ）、酸拡散制御剤として塩基性化合物（ハ）または他の化合物、溶解抑制剤および溶剤を、表1に示す配合組成（但し、部は重量に基づく。）で混合して均一溶液としたのち、孔径0.2μmのメンブランフィルターでろ過して、組成物溶液を調製した。次いで、各組成物溶液を、表2に示す基板上にスピンコーターで塗布し、表2に示す温度で100秒間ブレベークを行って、膜厚0.7μmのレジスト被膜を形成した。その後、表2に示す放射線により露光した。このとき、放射線がKrFエキシマレーザーの場合は、露光機として（株）ニコン製Nikon NSR2005 EX8A（開口数0.5）を用い、また放射線が電子線の場合は、電子線描画装置として（株）日立製作所製Hitachi HL700D（但し、加速電圧を50KeVに改造したもの）を用いた。その後、表2に示す温度で120秒間、ポストベークを行った。その後、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用い、23℃で1分間浸漬法により現像したのち、水で30秒間洗浄した。各レジストの評価結果を、表2に示す。

#### 【0089】

#### 【表1】

表 1

	共重合体(イ) または 他の酸解離性 基含有樹脂 (部)	酸発生剤(ロ) (部)	塩基性化合物 (ハ) (部)	溶解制御剤 (部)	溶剤 (部)
実施例1	A1 (100)	B1 (4)	C1 (0.2)	D1 (10)	EL (550)
実施例2	A1 (100)	B1 (2) B2 (2)	C2 (0.2)	—	EL (390) EEP (160)
実施例3	A1 (100)	B2 (4)	C3 (0.2)	—	EL (390) PGMEA (160)
実施例4	A1 (100)	B3 (5)	C4 (0.2)	—	EL (550)
実施例5	A1 (100)	B2 (2) B3 (2)	C5 (0.2)	—	EL (390) EEP (160)
実施例6	A2 (100)	B1 (4)	C6 (0.1) C10 (0.1)	—	EL (390) PGMEA (160)
実施例7	A3 (100)	B1 (1)	C7 (0.05)	—	EL (390) PGMEA (160)
実施例8	A1 (80) a1 (20)	B1 (4)	C8 (0.2)	—	MAK (550)
実施例9	A3 (100)	B1 (4)	C9 (0.2)	—	EL (390) MMP (160)
実施例10	A3 (100)	B1 (10)	C7 (0.4)	—	EL (550)
比較例1	A1 (100)	B1 (4)	c1 (0.2)	D1 (10)	EL (550)
比較例2	A4 (100)	B2 (4)	c2 (0.2)	—	EL (550)

【0090】表1中の各成分は、次のとおりである。

#### 共重合体 (イ)

A1～A3 : 合成例1～3参照

#### 他の酸解離性基含有樹脂

a1 : ポリ (p-ヒドロキシスチレン) 中のフェノール性水酸基の水素原子の30モル%が1-エトキシエチル基で置換された樹脂 (Mw=9, 000)

#### 酸発生剤 (ロ)

B1 : ビス (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウムパーフルオロブタンサルホネート

B2 : ビス (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウム-10-カンファースルホネート

B3 : トリフェニルスルホニウムンパーフルオロブタンサルホネート

#### 酸拡散制御剤

#### 塩基性化合物 (ハ)

C1 : トリエタノールアミン

C2 : N-(2-ヒドロキシエチル) ピペリジン

C3 : 1, 3-ビス (ジメチルアミノ) -2-プロパノール

C4 : N, N'-ビス (2-ヒドロキシエチル) ピペラジン

C5 : 1, 2-ビス [4' - {N-(2''-ヒドロキシエチル) ピペリジニル} ] プロパン

C6 : N, N, N', N'-テトラキス (2-ヒドロキシエチル) エチレンジアミン

C7 : N, N, N', N'-テトラキス (2-ヒドロキシプロピル) エチレンジアミン

C8 : N, N, N', N'', N'''-ペンタキス (2-ヒドロキシプロピル) ジエチレントリアミン

C9 : 2, 4, 6-トリス (ジメチルアミノ) メチルフェノール

C10 : α-ピリドイン

#### 他の化合物

c1 : トリ-n-ブチルアミン

c2 : N, N-ジメチルアニリン

#### 溶解制御剤

D1 : 前記構造式 (13) で表される化合物

#### 溶剤

40 EL : 乳酸エチル

EEP : 3-エトキシプロピオン酸エチル

MMP : 3-メトキシプロピオン酸メチル

PGMEA : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

MAK : メチル-n-アミルケトン

【0091】

【表2】

表 2

	基板	放射線	ベーク温度(℃)		露光量	解像度	裾引き および 形状
			プレベーク	ポストベーク			
実施例1	SiON	KrF(*1)	130	130	30 (*1)	0.20	良好
実施例2	SiN	KrF(*1)	130	130	36 (*1)	0.20	良好
実施例3	SiON	KrF(*1)	130	130	33 (*1)	0.20	良好
実施例4	TiN	KrF(*1)	130	130	35 (*1)	0.20	良好
実施例5	SiON	KrF(*1)	130	130	32 (*1)	0.20	良好
実施例6	SiON	KrF(*1)	90	90	45 (*1)	0.20	良好
実施例7	SiN	KrF(*1)	130	130	36 (*1)	0.20	良好
実施例8	TiN	KrF(*1)	130	130	35 (*1)	0.20	良好
実施例9	SiON	KrF(*1)	130	130	37 (*1)	0.20	良好
実施例10	SiON	電子線(*2)	130	130	8 (*2)	0.15	良好
比較例1	SiN	KrF(*1)	130	130	28 (*1)	0.23	不良 裾引きが大
比較例2	SiON	KrF(*1)	130	130	34 (*1)	0.23	不良 裾引きが大

(\*1) KrFはKrFエキシマレーザーで、露光量単位は $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。

(\*2) 電子線はビーム径が $0.25\mu\text{m}$ で、露光量単位は $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。

## 【0092】

【発明の効果】本発明の感放射線性樹脂組成物は、TiN、SiNやSiONのような塩基性基板の場合にも、パターン形状に裾引きを生じることがなく、高精度のレジストパターンを形成することができる。また、本発明の感放射線性樹脂組成物は、各種の放射線を用いて微細パターンを形成する際にも、パターン頭部に細りやオー\*30

\*バーハングのない矩形のパターンを形成することができる。さらに、本発明の感放射線性樹脂組成物は、特に遠紫外線、X線あるいは電子線に対して、感度、解像度等にも優れている。したがって、本発明の感放射線性樹脂組成物は、今後ますます微細化が進行するとみられる半導体デバイスの製造用レジストとして極めて好適に使用することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 岩永 伸一郎  
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ  
エスアール株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA03 AB16 AC04  
AC05 AC06 AC08 AD03 BC81  
BE00 BE01 BE07 BE10 CB06  
CB14 CB17 CB41 CB43 CB45  
CC20 FA07 FA12 FA17